

66-

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

⑪ 公開特許公報 (A)

平3-54279

⑤Int.Cl.⁵
C 09 D 183/02
// C 08 G 77/02識別記号
PMR
NTZ庁内整理番号
6609-4 J
6609-4 J

⑬公開 平成3年(1991)3月8日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭発明の名称 シリカ系被膜形成用塗布液の製造方法

⑮特 願 平1-189046

⑯出 願 平1(1989)7月21日

⑰発明者 小松 通郎 東京都江戸川区中葛西3-36-9 第二彦本ビルアメニティ葛西901号
⑰発明者 中島 昭 福岡県北九州市若松区響南町2-1-206
⑰出願人 触媒化成工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番2号
⑰代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

明細書

1. 発明の名称

シリカ系被膜形成用塗布液の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 一般式 $R^1_n Si(O R^2)_{4-n}$

(式中、 R^1 は炭化水素基であり、 R^2 は炭素数1～4のアルキル基であり、 n は0～3である)で示されるアルコキシシランの1種または2種以上を、有機溶媒、水およびアルカリ触媒の存在下で部分加水分解し、

次いで得られた部分加水分解液を、水および酸触媒の存在下でさらに部分加水分解することを特徴とする、アルコキシシラン部分加水分解物の縮合物を含むシリカ系被膜形成用塗布液の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、シリカ系被膜形成用塗布液の製造方法に関し、さらに詳しくは、ピンホール、クラッ

クなどの欠陥がなく、機械的強度に優れるとともに耐薬品性、耐湿性、絶縁性に優れたシリカ系被膜形成用塗布液の製造方法に関する。

発明の技術的背景

シリカ系被膜は、ガラス、プラスチック、セラミックまたは金属等の各種基材上に形成され、基材を腐食などから保護する保護膜あるいは半導体基板上に形成される絶縁膜などとして用いられる。

従来のこれらのシリカ系被膜の形成方法としては、蒸着法、CVD法、スピッタリング法などの気相法、またはシリカ系被膜形成用塗布液を基材に塗布し、加熱焼成してシリカ系被膜を形成する塗布法がある。このうち、塗布法は、気相法に比べて被膜形成の操作が簡単であり、基材の大きさに制約がないなどの利点がある。

ところで従来シリカ系被膜形成用塗布液としては、テトラアルコキシシランあるいはトリアルコキシシランなどのアルコキシシランをアルコール、ケトン、エステルなどの有機溶媒に溶解させてアルコキシシラン溶液を調製し、このアルコキシ

ラン溶液に水を加えるとともにアルカリ触媒または酸触媒を加えて、有機溶媒中でアルコキシシランを部分加水分解してアルコキシシラン部分加水分解物の縮合物を生成させて製造されてきた。

しかしながら、このようにして得られたシリカ系被膜形成用塗布液を基板に塗布して乾燥、焼成して被膜を形成する場合、塗布直後の被膜中に残存するアルコキシシランのアルキル基などの有機残基が焼成時に分解し、このために、被膜にピンホールまたはボイド【有機残基が分解して生ずる、 $Si-O-Si$ 結合が不完全である、構造的な欠陥あるいは細孔】が発生し、緻密な膜が形成できず、耐薬品性などの点でいまだ満足すべきシリカ系膜が得られない等の問題点があった。また、このようなボイドは、大気中の水分を吸着し易く、このために、たとえば絶縁膜として用いる場合、絶縁性の低下という問題点が生じてしまう。

このため、ピンホールあるいはボイドなどが発生することがなく、緻密であって、機械的強度、耐薬品性、耐湿性、絶縁性などに優れたシリカ系

被膜を形成することができるよう、シリカ系被膜形成用塗布液の出現が望まれている。

発明の目的

本発明は、上記のような従来技術に鑑みて完成されたものであって、ピンホールあるいはボイドなどが発生することなく、緻密であって、機械的強度、耐薬品性、耐湿性、絶縁性などに優れ、さらに比誘電率の低いシリカ系被膜を形成することができるようシリカ系被膜形成用塗布液の製造方法を提供することを目的としている。

発明の概要

本発明に係るアルコキシシラン部分加水分解物の縮合物を含むシリカ系被膜形成用塗布液の製造方法は、

一般式 $R^1_n Si(OR^2)_{4-n}$
(式中、 R^1 は炭化水素基であり、 R^2 は炭素数1～4のアルキル基であり、nは0～3である)で示されるアルコキシシランを、有機溶媒、水およびアルカリ触媒の存在下で部分加水分解し、次いで得られた部分加水分解液を、水および酸

触媒の存在下でさらに部分加水分解することを特徴としている。

発明の具体的説明

以下本発明に係るシリカ系被膜形成用塗布液の製造方法について具体的に説明する。

本発明で用いられるアルコキシシランは、

一般式 $R^1_n Si(OR^2)_{4-n}$
(式中、 R^1 は炭化水素基であり、 R^2 は炭素数1～4のアルキル基であり、nは0～3である)で示される。

R^1 の炭化水素基としては、具体的には、メチル基、エチル基、ビニル基などが挙げられる。

このようなアルコキシシランとしては、具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、モノメチルトリメトキシシラン、モノメチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、モノエチルトリメトキシシラン、モノエチルトリエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリ

エトキシシランなどが用いられる。

これらのアルコキシシランは、単独でまたは混合して用いられる。

上記のようなアルコキシシランを溶解するための有機溶媒としては、具体的には、メタノール、エタノール、プロパンノール、ブタノールなどのアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのエチレングリコールエーテル類、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸メチル等のエステル類などが用いられる。

これらの有機溶媒は、単独でまたは混合して用いられる。

アルカリ触媒としては、具体的には、アンモニア、アミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物など水溶液中でアルカリ性を示す化合物が用いられる。

本発明では、まず、上記のようなアルコキシシランを、有機溶媒、水およびアルカリ触媒の存在下で部分加水分解する。

この際アルコキシランは、反応混合液中で、 SiO_2 として3~25重量%好ましくは5~20重量%の量で用いられることが望ましい。

水は、アルコキシランのSi-OR基1モルに対して0.1~2モル好ましくは0.5~1モルの量で用いられる。水の量がアルコキシランのSi-OR基1モルに対して0.1モル未満であると、アルコキシランの加水分解が不充分となる傾向が生じ、一方2モルを超えるとアルコキシランの加水分解速度が速くなりすぎて、アルコキシランの縮重合度をコントロールすることが困難となる傾向が生ずる。

アルカリ触媒は、反応混合物のpHが6~12好ましくは7~10となるような量で用いることが望ましい。反応混合物のpHが高くなるほどアルコキシランの加水分解速度が速くなり、水の添加量を減少させることができ、また部分加水分解速度を低くすることができる。

アルコキシランの部分加水分解反応は、10~100°C好ましくは20~60°Cの温度で行な

うことが望ましい。また上記の反応時間は、反応温度によって大きく変化するが、通常0.5~5時間好ましくは1~3時間程度である。

上記のようにしてアルカリ触媒の存在下にアルコキシランの部分加水分解反応を行なうと、アルコキシランは部分加水分解され、アルコキシラン部分加水分解物の縮重合物が生成する。この縮重合物の分子量（ポリスチレン換算分子量）は、100~5,000好ましくは500~2,000であることが好ましい。

この際生成するアルコキシラン部分加水分解物の縮重合物の分子量が100未満であると、最終的に得られるシリカ系被膜中に有機残基（たとえばOR基）が残存し、緻密な被膜が形成されない傾向が生じ、一方5,000を超えると最終的に得られるシリカ系被膜が多孔質となりやすくなる傾向が生ずる。

本発明では、次に、上記のようにしてアルコキシランを有機溶媒、水およびアルカリ触媒の存在下で部分加水分解して得られた反応混合物に、

酸触媒を添加して残存するアルコキシランの部分加水分解を行なう。

酸触媒としては、具体的には、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、酢酸、シュウ酸などの有機酸が用いられる。

酸触媒は、反応混合物のpHが0~6好ましくは1~5となるような量で用いられる。

アルコキシランの部分加水分解反応は、pHが低くなるほど速くなるため、反応系のpH、水の量、部分加水分解温度を適宜コントロールすることが好ましい。

上記のようにして酸触媒の存在下にアルコキシランを部分加水分解するに際して、反応混合液に必要に応じて水を添加してもよく、また新たにアルコキシランを添加してもよい。

酸触媒によるアルコキシランの部分加水分解反応は、10~100°C好ましくは20~60°Cの温度で行なうことが望ましい。また上記の反応時間は、反応温度によって大きく変化するが、通常0.5~5時間好ましくは1~3時間程度であ

る。

上記のようにしてアルカリ触媒の存在下にアルコキシランを部分加水分解し、次いで酸触媒の存在下にアルコキシランを部分加水分解すると、アルコキシラン部分加水分解物の縮重合物を含むシリカ系被膜形成用塗布液が得られるが、この塗布液を基板上に塗布し、次いで乾燥、焼成すれば基板上に被膜が形成される。このアルコキシラン部分加水分解物の縮重合物の分子量は、通常100~10,000であり、好ましくは500~5,000であることが望ましい。なお該塗布液を基板上に塗布するには、スプレー法、スピニコート法、ディップコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、転写印刷法など通常の方法を採用することができる。

上記の焼成温度は、通常300~900°C好ましくは450~800°C程度である。

上記のような本発明に係るシリカ系被膜形成用塗布液を用いて形成されるシリカ系被膜は、ピンホール、クラックなどの欠陥がなく、緻密であ

て、機械的強度は優れるとともに耐薬品性、耐湿性、絶縁性にも優れている。本発明で上記のような緻密なシリカ系被膜が得られるのは、アルコキシシランをアルカリ触媒次いで酸触媒の存在下で部分加水分解することによって、有機残基の含量が少ない塗布液が得られ、この塗布液による被膜を焼成する際に、これらの残基が分解して生ずるボイドの発生が抑制されるためであろうと考えられる。

本発明で形成されるシリカ系被膜の膜厚は、目的によって種々の膜厚の被膜が形成されるが、比較的厚い被膜、例えば5000Å以上の中厚を有するシリカ系被膜が必要な場合には、アルコキシシランとして、テトラアルコキシシランと、モノメチルトリメトキシシランなどのトリアルコキシシランあるいはジメチルジメトキシシランなどのジアルコキシシランとの混合物を用いることが好ましい。なお膜厚が5000Å未満であるようなシリカ系被膜を得るには、アルコキシシランとして、テラメトキシシラン、テトラエトキシシラ

ンなどのテトラアルコキシシランを用いることが好ましい。

テトラアルコキシシランと、トリアルコキシシランあるいはジアルコキシシランとは、最初から混合して用いてもよく、またたとえばアルカリ触媒による部分加水分解工程はテトラアルコキシシランのみを用いて行ない、酸触媒による部分加水分解工程に際して、トリアルコキシシランあるいはジアルコキシシランを添加してもよい。

テトラアルコキシシランと、トリアルコキシシランあるいはジアルコキシシランとの混合割合は、テトラアルコキシシラン：トリアルコキシシラン：ジアルコキシシランが0.5～4.5：5～9：0～2 (SiO₂としての重量比) であることが望ましい。

テトラアルコキシシランの量が多くなると、得られるシリカ系被膜は、耐熱性、耐湿性には優れるが、厚い膜厚を有するシリカ系被膜を形成するとクラックが発生しやすくなる傾向が生じ、一方トリアルコキシシランあるいはジアルコキシシラ

ンの量が多くなると、得られるシリカ系被膜は耐熱性、耐湿性に劣る傾向が生ずる。

以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例 1

テトラエトキシシラン（多摩化学工業製エチルシリケート-28, SiO₂換算テトラエトキシシラン濃度28重量%）357gと、水12.0gと、IPA 523gとを混合・攪拌し、次いで1% NH₃水を添加してpH 8に調整した。得られた混合液を50℃に1時間保って、テトラエトキシシランの部分加水分解を行なった。部分加水分解後に得られるアルコキシシラン部分加水分解物の縮合物は、ポリスチレン換算の分子量が800であった。

次いでこの反応混合液に濃硝酸を添加してpH 2に調整した後、30℃に12時間保って、テトラエトキシシランの部分加水分解をさらに行なって、シリカ系被膜形成用塗布液を調製した。

実施例 2

テトラエトキシシラン（多摩化学工業製エチルシリケート-40, SiO₂換算テトラエトキシシラン濃度40重量%）250gと、水60gと、エチルセロソルブ690gとを混合・攪拌し、1%のモノエタノールアミンを添加してpH 9に調整した。得られた混合液を50℃に2時間保って、テトラエトキシシランの部分加水分解を行なった。部分加水分解後に得られるアルコキシシラン部分加水分解物の縮合物は、分子量が500であった。

次いでこの反応混合液に濃塩酸を添加してpH 1に調整した後、50℃に2時間保って、テトラエトキシシランの部分加水分解をさらに行なって、シリカ系被膜形成用塗布液を調製した。

実施例 3

テラメトキシシラン（多摩化学工業製メチルシリケート-51, SiO₂換算テラメトキシシラン濃度51重量%）98gと、水90gと、プロピレングリコールモノプロピルエーテル812gとを混合・攪拌し、トリエタノールアミンを添加して

pH 7に調整した。得られた混合液を50℃に30分間保って、テトラメトキシシランの部分加水分解を行なった。部分加水分解後に得られるアルコキシシラン部分加水分解物の縮重合物は、分子量が2000であった。

次いでこの反応混合液にリン酸を添加してpH 2に調整した後、30℃に1時間保って、テトラメトキシシランの部分加水分解をさらに行なって、シリカ系被膜形成用塗布液を調製した。

実施例4

実施例3で用いたメチルシリケート-51 118 gと、水72 gと、エチルセロソルブ556 gとを混合・攪拌し、0.1% NH₃水を添加してpH 7に調整した。得られた混合液を50℃に1時間保って、テトラメトキシシランの部分加水分解を行なった。部分加水分解後に得られるアルコキシシラン部分加水分解物の縮重合物は分子量が1200であった。

次いでこの反応混合液に酢酸を添加してpH 4に調整した後、ジメチルジメトキシシラン30

gと、メチルトリメトキシシラン170 gと、水54 gとを攪拌しながら添加し、50℃に3時間保ってさらにアルコキシシランの部分加水分解を行なって、シリカ系被膜形成用塗布液を調製した。

実施例5

実施例3で用いたメチルシリケート-51 118 gと、水72 gと、プロピレングリコールモノプロピルエーテル491 gとを混合・攪拌し、0.1% NH₃水を添加してpH 7に調整した。得られた混合液を50℃に1時間保って、テトラメトキシシランの部分加水分解を行なった。部分加水分解後に得られるアルコキシシラン部分加水分解物の縮重合物は、分子量が1000であった。

次いでこの反応混合液に酢酸を添加してpH 5に調整した後、メチルトリメトキシシラン205 gと、水54 gとを攪拌しながら添加し、50℃に1時間保って、さらにアルコキシシランの部分加水分解を行なって、シリカ系被膜形成用塗布液を調製した。

比較例1

エチルシリケート-28 357 gと、水240 gと、エタノール403 gとを混合・攪拌しながら、濃硝酸を添加してpH 1に調整した。得られた混合液を50℃に1時間保ってテトラエトキシシランの部分加水分解を行なって、シリカ系被膜形成用塗布液を調製した。この塗布液に含まれるアルコキシシラン部分加水分解物の縮重合物は、分子量が1500であった。

比較例2

ジメチルジメトキシシラン30 gと、メチルトリメトキシシラン170 gと、メチルシリケート-51 118 gと、水126 gとを混合・攪拌した後、酢酸を添加してpH 4に調整した後、50℃に10時間保って、アルコキシシランの部分加水分解を行なって、シリカ系被膜形成用塗布液を調製した。この塗布液に含まれるアルコキシシラン部分加水分解物の縮重合物は、分子量が2200であった。

以上の実施例および比較例で得られた塗布液を、ガラス基板にスピンドルコート法で塗布し、150℃、

10分間乾燥した後、空気中で350℃、30分間焼成した。得られた被膜の膜厚は、実施例(1)～(3)および比較例(1)では2,000 Åであり、実施例(4)、(5)および比較例(2)では5,000 Åであった。

得られた被膜について、次の項目について評価した。

- (1) クラック：膜面を目視にて観察。
- (2) 耐煮沸性：沸騰水に1時間浸漬後の膜の剥離の有無を観察。
- (3) 耐アルカリ性：50℃の5% NaOH水溶液に10分間浸漬後の膜の剥離の有無を観察。
- (4) 鉛筆硬度：JIS K-5400による。
- (5) 組折率：エリプソメーターによる。

結果を表-1に示す。

表-1

実施例	クラック	耐煮沸性	耐アルカリ性	鉛筆硬度	屈折率	比誘電率
1	なし	良	良	9H	1. 44	4. 0
2	なし	良	良	9H	1. 44	3. 9
3	なし	良	良	9H	1. 44	3. 9
4	なし	良	良	5H	1. 40	4. 0
5	なし	良	良	5H	1. 40	3. 8
比-1	なし	剥離	剥離	7H	1. 42	5. 5
比-2	なし	剥離	剥離	3H	1. 40	5. 8

また、比誘電率も従来の塗布液による被膜（比較例）に比べて低いことがわかる。

代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

表-1 から、本発明の塗布液を用いて形成された被膜は、耐煮沸性評価による耐湿性、耐アルカリ性評価による耐薬品性に優れしており、また、テトラアルコキシランのみによる塗布液を用いて形成された被膜（実施例1～3）の屈折率が比較例1の被膜と比べて高いことからもわかるとおり、ピンホールがほとんどなく、緻密な被膜が形成されていることがわかる。

PREPARATION OF COATING LIQUID FOR FORMING SILICA FILM

Title: PREPARATION OF COATING LIQUID FOR FORMING SILICA FILM
Patent Number: JP3054279
Publication date: 91-03-08
Inventor(s): KOMATSU MICHIO; others: 01
Applicant(s): CATALYSTS & CHEM IND CO LTD
Application Number: JP890189046 890721
Priority Number(s):
IPC Classification: C09D183/02
Requested Patent: JP3054279
Equivalents: JP2801660B2

Abstract

PURPOSE: To obtain a coating liquid forming a silica film with excellent mechanical strength, chem. resistance, moisture resistance and insulating properties and low dielectric const. by hydrolyzing partially an alkoxy silane in a specified manner and hydrolyzing furthermore partially the obtd. liq. **CONSTITUTION:** An alkoxy silane of the formula (wherein R<1> is a hydrocarbon group; R<2> is a 1-4C alkyl; n is 0-3) is hydrolyzed partially in the presence of water and an acid catalyst to obtain an aimed coating liq. contg. a polycondensate of a partially hydrolyzed product of alkoxy silane. It is pref. that the alkali catalyst is used in such an amount as to bring the pH of the reaction mixture to 6-12 and the acid catalyst is used in such an amount as to bright the pH of the reaction mixture to 0-6. As the partial hydrolysis reaction of alkoxy silane becomes faster as the pH becomes lower, it is pref. that the pH of the reaction system, the amt. of water and the temp. for the partial hydrolysis are properly controlled.